

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-232399

(43)Date of publication of application : 05.09.1995

(51)Int.Cl.

B32B 9/00

B32B 15/08

C23C 16/22

(21)Application number : 06-026744

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 24.02.1994

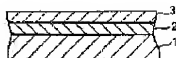
(72)Inventor : NAKANISHI MASAJI

(54) FORMATION OF FLUOROPLASTIC FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the close adhesiveness with coated fluoroplastic by preparing a soln. by adding water and an acid to a mixture of alkoxide and substituted alkoxide and applying the same to a substrate to form a film by a sol-gel method.

CONSTITUTION: A metal oxide intermediate layer 2 is formed on a substrate 1 from alkoxide represented by $M(OR)_n$ (wherein M is a metal, R is an alkyl group and n is an integer) and substituted alkoxide represented by $R'_xM(OR)_n$ (wherein R' is a fluoroalkyl group or a fluoroalkylene group and x is $1 \leq x \leq n-1$) by a sol-gel method. A fluoroplastic film 3 is formed on the intermediate layer 2. The intermediate layer 2 becomes a state having a fluoroalkyl group or a fluoroalkylene group on its surface to be enhanced in the close adhesiveness with the fluoroplastic film 3 and becomes low in the content of a fluoroalkyl group on the side of the substrate to be enhanced in the close adhesiveness with the substrate and the close adhesiveness with both of the fluoroplastic film 3 and the substrate 1 thereof can be enhanced.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-232399

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) IntCl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
B 3 2 B	9/00	Z 8413-4F		
	15/08	1 0 2 B 7148-4F		
C 2 3 C	16/22			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-26744

(22) 出願日 平成6年(1994)2月24日

(71) 出願人 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 中西 正次
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

(54) 【発明の名称】 フッ素樹脂被膜の形成方法

(57) 【要約】

【目的】 より密着性の高いフッ素樹脂被膜の形成方法を提供する。

【構成】 $M(OR)_n$ 。(式中、Mは金属であり、Rはアルキル基であり、nはMによりきまる整数である)で表されるアルコキシドと Rf 、 $M(OR)_{n-1}$ 。(式中、 $1 \leq x \leq n-1$ であり、Rfはフルオロアルキル基又はフルオロアルキレン基であり、M、R及びnは上記規定と同じである)で表されるアルコキシドとからゾルゲル法により基板上に金属酸化物中間層を形成する工程、及び前記中間層上にフッ素樹脂被膜を形成する工程からなる、フッ素樹脂被膜の形成方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $M(OR)$ 。(式中、Mは金属であり、Rはアルキル基であり、nはMによりきまる整数である)で表されるアルコキシドと $R_fM(OR)_n$

を、(式中、 $1 \leq x \leq n-1$ であり、Rfはフルオロアルキル基又はフルオロアルキレン基であり、M、R及びnは上記規定と同一である)で表されるアルコキシドとからゾルゲル法により基板上に金属酸化物中間層を形成する工程、及び前記中間層上にフッ素樹脂被膜を形成する工程からなる、フッ素樹脂被膜の形成方法。

【請求項2】 Rfがフルオロアルキレン基である、請求項1記載の方法。

【請求項3】 中間層上にフッ素樹脂被膜を形成する工程において、二重結合を有するフルオロカーボンガスを用いてフッ素樹脂被膜を蒸着させる、請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フッ素樹脂被膜の形成方法に関し、さらに詳細に述べると、本発明は、バインダーを用いず、結合剤を介してゾルゲル法により形成した金属酸化物中間層を用いるフッ素樹脂被膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ素樹脂は耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性に優れ、また粘性及び摩擦抵抗が低いという特性を有し、多くの用途に用いられている。このようなフッ素樹脂の特性を生かしたフッ素樹脂被膜は、基板表面上にポリアミドイミド等のバインダーを含有するプライマーを介して被覆されているものが一般的である。しかしながら、フッ素樹脂はバインダーとの反応性が低く、簡単に剥離してしまう。

【0003】特開平3-153859号公報は、フッ素樹脂と金属酸化物の混合物を中間層としてプラスチック表面上に形成し、その上にフッ素樹脂を積層させることによりプラスチックとフッ素樹脂の間の密着性を向上させている。この中間層にフッ素を含有させることによりフッ素樹脂との密着性は向上するが、このフッ素樹脂は中間層内に均一に分布しており、従って基板との密着性はフッ素樹脂を含まない場合よりも低下している。従って、フッ素樹脂被膜を十分な強度で基板に密着させることは困難である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、フッ素樹脂被膜の形成における前記の如き欠点を解消し、十分な密着性及び強度を有するフッ素樹脂被膜の形成方法を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のフッ素樹脂被膜の有する問題を解決すべく鋭意研究を重ね

た結果、フッ素樹脂とのなじみがよいフルオロアルキル基を中間層のフッ素樹脂側に偏在させることによりフッ素樹脂との密着性が高くかつ基板との密着性が高い中間層が得られ、この中間層を用いることにより十分な密着性及び強度を有するフッ素樹脂被膜が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明のフッ素樹脂被膜の形成方法は、 $M(OR)$ 。(式中、Mは金属であり、Rはアルキル基であり、nはMによりきまる整数である)で表されるアルコキシドと $R_fM(OR)_n$ (式中、 $1 \leq x \leq n-1$ であり、Rfはフルオロアルキル基又はフルオロアルキレン基であり、M、R及びnは上記規定と同じである)で表されるアルコキシドとからゾルゲル法により基板上に金属酸化物中間層を形成する工程、及び前記中間層上にフッ素樹脂被膜を形成する工程からなることを特徴とするものである。

【0007】本発明の中間層形成に用いられる上記式で表されるアルコキシドは、いわゆるゾルゲル法に用いられるものであり、その種類に特に限定はない。金属Mとしては、例えば珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、等を用いることができる。また、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、等を用いることができる。具体的には、アルコキシドとしては、テトラエトキシシラン($Si(OC_2H_5)_4$)、アルミニウムイソプロポキシド($Al(OC_3H_7)_3$)、チタンイソプロポキシド($Ti(OC_3H_7)_4$)、等が例示される。

【0008】さらに、中間層形成において、上記のアルコキシドのOR基の一部をフルオロアルキル基又はフルオロアルキレン基で置換した置換アルコキシドを用いる。フルオロアルキル基とは、式 $CF_2(CF_3)_n$ 、 C_6H_4 で表されるものであり、フルオロアルキレン基とは、例えば $CF_2=CF(CF_3)_n$ 、 C_6H_4 で表されるものである。フルオロアルキレン基において、二重結合の数は1個に限らず、複数個存在していてもよい。

【0009】これらのアルコキシドをゾルゲル法を用いて基板上に被膜を形成することにより中間層を形成する。具体的には、アルコキシド及び置換アルコキシドの混合物にアルコール、水及び酸を添加し、アルコキシドの溶液を浸漬する。このアルコキシドの溶液に基板を浸漬し、引き上げることにより基板上にゲル被膜を形成する。次いでこの被膜を乾燥し、焼成することにより、被膜を基板に固着させる。このゾルゲル法による被膜の形成方法は公知の手段であり、その条件は当業者の間で知られる条件範囲内で適宜選択される。この中間層被膜の厚さは特に制限はないが、 $0.1 \mu m$ 以下であることが特に好ましい。置換アルコキシドの量は強度の点から、全アルコキシドの10モル%以下であることが好ましい。また、基板についても特に制限はなく、例えばガラス、アルミニウム、ステンレス等を用いることができる。

【0010】上記乾燥過程において、フルオロアルキル

もしくはフルオロアルキレン基が中間層の表面上に集まる傾向がある。結果として得られた中間体層において、その表面はフルオロアルキルもしくはフルオロアルキレン基がリッチとなり、基板側は金属酸化物がリッチとなる。

【0011】 ところで形成した中間体層上にフッ素樹脂を被覆する。フッ素樹脂としては制限はなく、例えば、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリ塩化三フッ化エチレン(PCTFE)、ポリ四フッ化エチレン(PTFE)、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体(FEP)、エチレン-四フッ化エチレン共重合体(ETFE)、エチレン-塩化三フッ化エチレン共重合体(ECTFE)及び四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)を用いることができる。

【0012】 また、フルオロカーボンガス、例えばCF₄及びC₂F₆を用いてプラズマCVD法(化学気相反応法)によりフッ素樹脂を被覆してもよい。すなわち、プラズマCVD装置内に上記中間層を形成した基板を入れ、真空引きする。次いでキャリアガスとしてアルゴンを入れ、モノマーガスを流す。その後高周波を印加しプラズマを発生させ、モノマーガスのラジカルが発生し、これが基板上に膜を形成しながら堆積する。こうしてフッ素樹脂の被膜が形成される。ここで用いられるモノマーガスとしては、二重結合を有するものが好ましい。それは二重結合の存在により負荷重合的な反応が起こり、フルオロアルキル基と化学結合により結合するため、より密着性が高まると考えられるからである。同様の理由により、フルオロアルキルよりも二重結合を有するフルオロアルキレン基が好ましい。

【0013】

【作用】 本発明の方法により、ゾルゲル法によって中間層を形成することにより、フルオロアルキル基もしくはフルオロアルキレン基を表面に多く含む中間層が得られる。これは膜の表面エネルギーを減少させるためにフルオロアルキル基が乾燥工程において表面に濃縮してくるものによる。表面にフッ素樹脂と同種のフルオロアルキル基が偏在するため、この中間層はフッ素樹脂との密着性が高く、一方基板側にはフルオロアルキル基が非常に少ないため、基板との密着性も高い。このように、本発明において用いる中間層はフッ素樹脂と基板との双方に高い密着性を有し、従ってフッ素樹脂をより強く被覆することが可能になる。

【0014】

【実施例】 本発明を下記実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0015】 実施例1

1リットルのビーカーにテトラエトキシシラン(Si(OC₂H₅)₄)200g、フルオロアルキルシラン(CF₃(CF₂)₇C₆H₄Si(OC₂H₅)₂)20g 及びエタノール430gを加え、20分間攪拌混合

した。その後、水83g及び0.1N塩酸105gを加え、2時間攪拌した。この溶液を密封容器に移し、25℃において24時間熟成させた。こうして製造した金属アルコキシド溶液にステンレス基板を浸漬し、30mm/minの引上げ速度で基板を引上げ、基板上にゲルコーティング膜を形成した。次いでこの膜を250℃において1時間焼成することにより、フルオロアルキル基含有SiO₂膜を形成した。

【0016】 ところで形成したフルオロアルキル基含有SiO₂膜をプラズマCVD装置にセットし、ロータリーポンプ及び油拡散ポンプにより真空度10⁻³Paのオーダーまで真空引きし、その後アルゴンに10vol%のC₂F₆を混合させたガスを導入し、装置内の圧力が0.1Paとなるようその流量を調節した。次いでRFパワーを500W導入し、60分間放置した。こうしてフルオロアルキル基含有SiO₂膜上に約1000Åの厚さのフッ素樹脂被膜が形成された。

【0017】 実施例2

実施例1において製造したフルオロアルキル基含有SiO₂膜をプラズマCVD装置にセットし、ロータリーポンプ及び油拡散ポンプにより真空度10⁻³Paのオーダーまで真空引きし、その後アルゴンに10vol%のC₂F₆を混合させたガスを導入し、装置内の圧力が20Paとなるようその流量を調節した。次いでRFパワーを500W導入し、10分間放置した。こうしてフルオロアルキル基含有SiO₂膜上に約1000Åの厚さのフッ素樹脂被膜が形成された。

【0018】 実施例3

実施例1において製造したフルオロアルキル基含有SiO₂膜を図2に示すような反応炉にセットし、この機50mmの位置にPTFEのチップを10g入れたるつぼをセットした。次いでこの反応炉内をロータリーポンプにより0.1Paのオーダーまで真空引きし、次いでアルゴンを導入し大気圧まで戻した。その後、アルゴンを100cc/minの流量で、るつぼからの基発物質をSiO₂膜に流す方向で流し、温度を400℃に保持し3時間放置した。こうしてフルオロアルキル基含有SiO₂膜上に約1000Åの厚さのフッ素樹脂被膜が形成された。

【0019】 実施例4

1リットルのビーカーにテトラエトキシシラン200g、フルオロアルキレン基を有するシラン(CF₃-CF(CF₃)₂-C₆H₄Si(OC₂H₅)₂)20g及びエタノール430gを入れ、20分間攪拌混合した。その後、水83g及び0.1N塩酸105gを加え、2時間攪拌した。こうして製造した溶液を密封容器に移し、25℃において24時間熟成させた。こうして製造した金属アルコキシド溶液にステンレス基板を浸漬し、30mm/minの引上げ速度で基板を引上げ、基板上にゲルコーティング膜を形成した。次いでこの膜を250℃において1時間焼成することにより、フルオロアルキル基含有SiO₂膜を形成した。

【0020】こうして形成したフルオロアルキル基含有 SiO₂ 膜をプラズマ CVD 装置にセットし、ロータリーポンプ及び油拡散ポンプにより真空度 10⁻³ Pa のオーダーまで真空引きし、その後アルゴンに 10vol% の C₂F₄ を混合させたガスを導入し、装置内の圧力が 0.1Pa となるようその流量を調節した。次いで RF パワーを 100W 導入し、60 分間放置した。こうしてフルオロアルキル基含有 SiO₂ 膜上に約 1000 オングストロームの厚さのフッ素樹脂被膜が形成された。

【0021】実施例 5

実施例 4 において製造したフルオロアルキル基含有 SiO₂ 膜をプラズマ CVD 装置にセットし、ロータリーポンプ及び油拡散ポンプにより真空度 10⁻³ Pa のオーダーまで真空引きし、その後アルゴンに 10vol% の C₂F₄ を混合させたガスを導入し、装置内の圧力が 20Pa となるようその流量を調節した。次いで RF パワーを 500W 導入し、10 分間放置した。こうしてフルオロアルキル基含有 SiO₂ 膜上に約 1000 オングストロームの厚さのフッ素樹脂被膜が形成された。

【0022】実施例 6

実施例 4 において製造したフルオロアルキル基含有 SiO₂ 膜を図 2 に示すような反応炉にセットし、この横 5mm の位置に PTFE のチップを 10g 入れたるつばをセッ

各材料の堅牢度試験結果

実施例 No	1	2	3	4	5	6	CE
剥離強度率, %	30	10	30	10	0	10	100

CE : 比較例

【0026】この結果より、中間膜としてフルオロアルキル基含有 SiO₂ 膜を用いた場合に、フッ素樹脂被膜の密着性が著しく向上することがわかる。また、二重結合を有するフルオロアルキレン基を有するアルコキシドを用いた場合、及び CVD 原料ガスとして二重結合を有するフルオロカーボンガスをを用いた場合に密着性がさらに向上している。

【0027】また、各例において製造されたフッ素樹脂※

実施例 No	1	2	3	4	5	6	CE
膜剥離の有無	無	無	無	無	無	無	有

CE : 比較例

【0029】比較例 1 においては、ステンレスとフッ素樹脂被膜の間の熱膨張率の差により、サーマルサイクルによって界面に負荷が生じ、その結果として剥離する。一方、本発明の膜においては、中間膜が極めて高い密着性を有するため剥離しない。

【0030】

※トした。次いでこの反応炉内をロータリーポンプにより 0.1Pa のオーダーまで真空引きし、次いでアルゴンを導入し大気圧まで戻した。その後、アルゴンを 100cc/min の流量で、るつばからの基発物質を SiO₂ 膜に流す方向で流し、温度を 400℃ に保持し 3 時間放置した。こうしてフルオロアルキル基含有 SiO₂ 膜上に約 1000 オングストロームの厚さのフッ素樹脂被膜が形成された。

【0023】比較例 1

未処理のステンレス板をプラズマ CVD 装置にセットした後、ロータリーポンプ及び油拡散ポンプにより真空度 10⁻³ Pa のオーダーまで真空引きし、その後アルゴンに 10 vol% の C₂F₄ を混合させたガスを導入し、装置内の圧力が 20Pa となるようその流量を調節した。次いで RF パワーを 500W 導入し、10 分間放置した。こうしてステンレス基板上に約 1000 オングストロームの厚さのフッ素樹脂被膜が形成された。

【0024】各例において製造されたフッ素樹脂被膜を、ネル布により荷重 300g/cm² において 3000 回往復させ、堅牢度試験を行った。この試験において剥離したフッ素樹脂被膜の面積を測定し、結果を以下の表 1 に示す。

【0025】

【表 1】

※被膜についてサーマルサイクル (300℃ 空気中 20 分保持、20℃ 水中の急熱・急冷) 試験を行った。サーマルサイクル 10 サイクル後、まず水滴を膜の表面に付着させ、水のはじき具合を観察し、試験前の状態と異なり、よく濡れたものについて SEM 観察を行い、膜の剥離を確認した。この結果を以下の表 2 に示す。

【0028】

【表 2】

実施例 No	1	2	3	4	5	6	CE
膜剥離の有無	無	無	無	無	無	無	有

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の方法において、ゾルゲル法によりアルコキシドから中間層を形成することにより、基板とフッ素樹脂の双方に対する密着性の高い中間層が得られ、より改善されたフッ素樹脂被膜が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法により得られるフッ素樹脂被膜の略断面図である。

【図2】フッ素樹脂の被覆に用いられる反応炉の略図である。

【符号の説明】

* 1…基板

2…中間層

3…フッ素樹脂層

4…るつぼ

* 5…基板

【図1】



【図2】

